

Física Teórica 3 – primer cuatrimestre de 2024

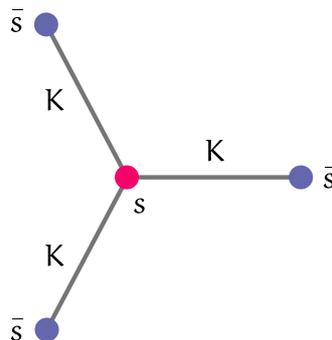
Clase práctica del 19/6

La aproximación de Bragg–Williams y la energía libre de Landau

Seguimos aquí el enunciado del problema 1 de la Guía 8. El objetivo es relacionar la energía libre de Gibbs en la aproximación de Bragg–Williams con la energía libre de Landau, para mostrar que esta última no sólo tiene una justificación fenomenológica. En otras palabras, queremos establecer una correspondencia entre dos seres imaginarios.

La aproximación de campo medio en su más baja expresión

Empecemos por recordar uno de los problemas de la Guía 7, donde se proponía la siguiente aproximación de campo medio para una red de Ising: en lugar de considerar toda la red, se elige un espín s y se modelan sus interacciones con el resto de la red reemplazando sus γ primeros vecinos por espines medios \bar{s} , donde \bar{s} es el valor medio del espín en la red original. Es decir, se construye un nuevo sistema con el propósito de modelar la red original. Este nuevo sistema tiene una sola variable, el valor del espín central.



Su función de partición es

$$Z = \sum_{s=\pm 1} e^{\gamma K s \bar{s} + b s} = 2 \cosh(\gamma K \bar{s} + b). \quad (1)$$

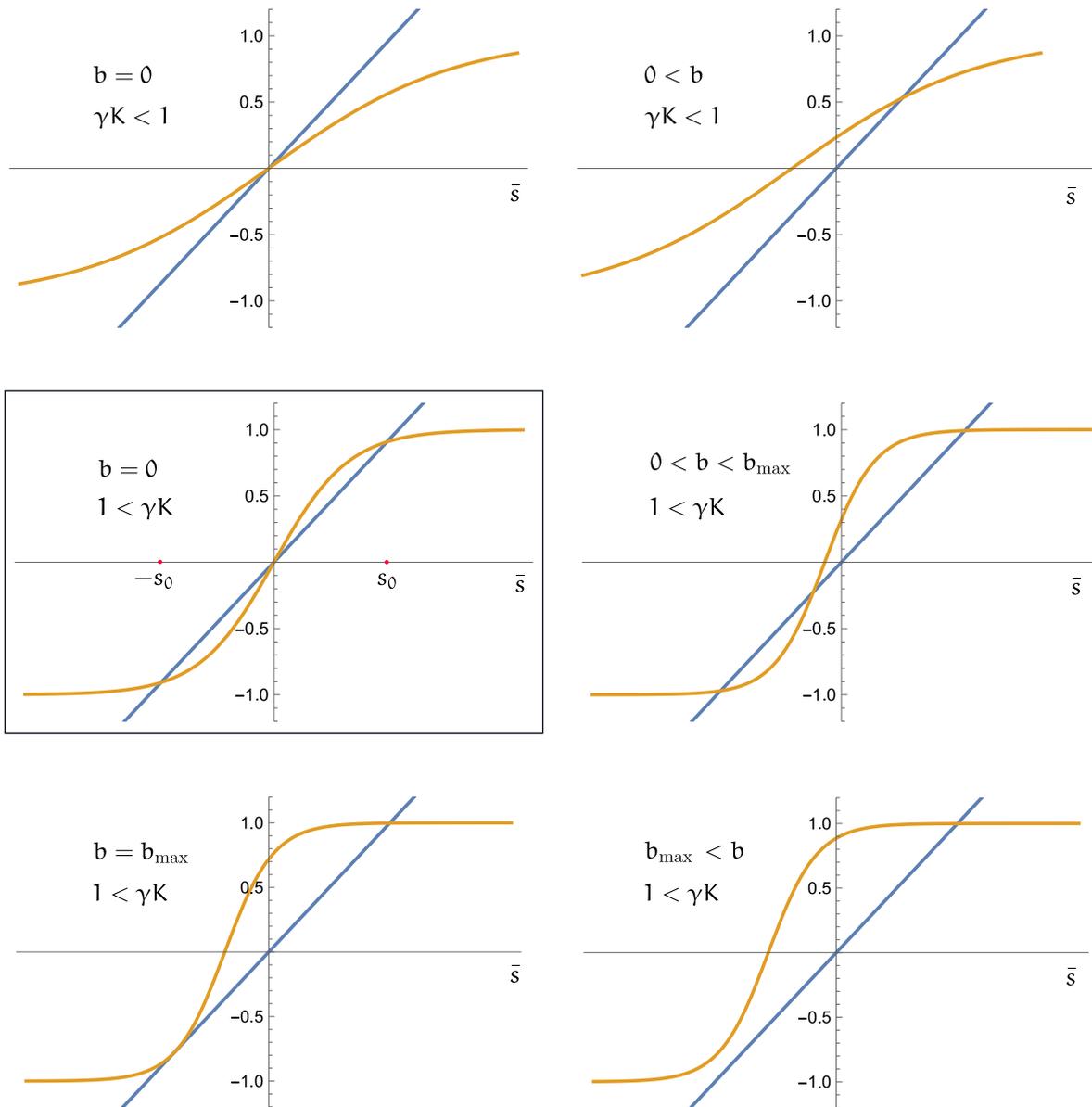
Si ahora se calcula el valor medio de s , se obtiene

$$\langle s \rangle = \tanh(\gamma K \bar{s} + b). \quad (2)$$

La condición de autoconsistencia es $\langle s \rangle = \bar{s}$, porque todos los espines de la red original tienen el mismo valor medio y s representa un espín de la red. Esta condición se lee como

$$\bar{s} = \tanh(\gamma K \bar{s} + b). \quad (3)$$

La representación gráfica de la ecuación anterior toma, entonces, el siguiente aspecto, dependiendo de los valores de K y b :



Hay una serie de figuras análogas para $b < 0$. En particular, para $b = 0$ y $\gamma K > 1$, se descubre que la magnetización puede tomar valores distintos de cero y, entonces, la conclusión es que este sistema tiene magnetización espontánea.

Ahora bien, todo esto tiene algo muy insatisfactorio. Cuando $\gamma K > 1$, existe un intervalo de valores de b en el que la ecuación de autoconsistencia tiene tres soluciones. Resulta intuitivo que si $b > 0$, la solución físicamente razonable sea la que satisface $\bar{s} > 0$. Pero esto no es una demostración. Además, cuando $b = 0$, existen tres soluciones igualmente razonables, con magnetización $\bar{s} = 0$ y $\bar{s} = \pm s_0$. ¿Cuál es la solución correcta? El modelo no tiene una respuesta para esta pregunta. Podrán ver en algunos libros que las soluciones para \bar{s} se clasifican como inestables, metaestables y estables. Pero nunca hay una justificación. A lo sumo, la cuestión se deja como ejercicio para el lector. El primer objetivo de este problema es responder esa pregunta, formulando de manera más rigurosa la aproximación de campo medio. Es algo que ya vieron en la teórica, pero no con el nivel de detalle con el que lo vamos a ver ahora.

La aproximación de Bragg–Williams

El modelo de campo medio de la sección anterior es muy rudimentario. La magnetización no se obtiene a través de la función de partición de la manera usual. Se inventa un modelo, uno de cuyos parámetros es el espín medio que quiere calcularse, y se obtiene una ecuación de autoconsistencia. No puede negarse que el método es astuto, pero no explica cuál de todas las soluciones de la ecuación de autoconsistencia es la que asume el sistema.

En lugar de modelar la red original con un nuevo sistema, lo que haremos será introducir una aproximación en el cálculo de la función de partición. No tendremos que elegir arbitrariamente entre las soluciones de una ecuación de autoconsistencia. El valor de la magnetización será el que determine la función de partición, sin ninguna ambigüedad. El método para evaluar la función de partición será el del término máximo. La sutileza del problema es que a veces no hay *un* término máximo. Las varias y desconcertantes soluciones del modelo de la sección anterior están relacionadas con esta multiplicidad de puntos estacionarios.

Lo que veremos ahora es la aproximación de Bragg–Williams. Tolerada la primera aproximación, todos los resultados se obtienen de una manera rigurosa. Es uno de los modelos más sencillos en donde puede demostrarse formalmente que existe una transición de fase. La magnetización espontánea se obtiene a través de un límite precisamente definido. El punto débil es que no es una muy buena aproximación para la red con acoplamientos a primeros vecinos (para $\gamma = 2$ es completamente incorrecta). Pero permite entender cómo aparecen las singularidades en las funciones termodinámicas.

Para una red de Ising con acoplamientos a primeros vecinos, la energía es

$$H = -J(N_{++} + N_{--} - N_{+-}) - \mu B(N_+ - N_-), \quad (4)$$

donde N_{++} es el número de vecinos de tipo ++, etc. Existen varias relaciones entre estos números. Las más inmediatas son

$$N = N_+ + N_-, \quad \frac{\gamma N}{2} = N_{++} + N_{--} + N_{+-}. \quad (5)$$

Menos evidentes son estas otras, que no son independientes de las anteriores:

$$\gamma N_+ = 2N_{++} + N_{+-}, \quad \gamma N_- = 2N_{--} + N_{+-}. \quad (6)$$

A partir de estas igualdades podemos eliminar tres de los cinco números involucrados en el cálculo de la energía. Conviene dejar escrito todo en términos de N_{++} y N_+ ,

$$N_- = N - N_+, \quad N_{+-} = \gamma N_+ - 2N_{++}, \quad N_{--} = N_{++} - \frac{\gamma}{2}(2N_+ - N). \quad (7)$$

Luego,

$$H = -\frac{\gamma J N}{2} - 2J(2N_{++} - \gamma N_+) - \mu B(2N_+ - N). \quad (8)$$

Hasta aquí no hemos introducido ninguna aproximación. La función de partición es

$$Z = \sum_{N_+, N_{++}} g(N_+, N_{++}) \exp\left[2K(2N_{++} - \gamma N_+ + \frac{1}{4}\gamma N) + b(2N_+ - N)\right], \quad (9)$$

donde $K = \beta J$, $b = \beta\mu B$ y $g(N_+, N_{++})$ es la multiplicidad de estados.

La principal dificultad es el problema combinatorio para determinar $g(N_+, N_{++})$. Es un buen ejercicio para la cadena unidimensional. En más de una dimensión, es un problema muy complicado. Pasaron veinte años entre la solución de la red unidimensional y la solución de la red cuadrada, que, dicho sea de paso, no dependió del cálculo de $g(N_+, N_{++})$.

Es ahora donde entran las aproximaciones. La aproximación de Bragg–Williams consiste en asumir que la fracción de pares de tipo N_{++} es igual al producto de las fracciones de espines N_+ , como si todos los espines estuvieran distribuidos al azar. Esto ya asume implícitamente que el número de espines es muy grande, porque estamos igualando probabilidades con fracciones. El número total de pares de primeros vecinos es $\frac{1}{2}\gamma N$. La aproximación de Bragg–Williams se lee, entonces, como

$$\frac{N_{++}}{\frac{1}{2}\gamma N} = \left(\frac{N_+}{N}\right)^2 \Rightarrow N_{++} = \frac{\gamma N_+^2}{2N}. \quad (10)$$

Esto elimina N_{++} del problema combinatorio. El factor de Boltzmann es

$$\exp\left[2K(2N_{++} - \gamma N_+ + \frac{1}{4}\gamma N) + b(2N_+ - N)\right] = \exp\left\{N\left[\frac{\kappa}{2}\left(\frac{2N_+}{N} - 1\right)^2 + b\left(\frac{2N_+}{N} - 1\right)\right]\right\}. \quad (11)$$

con $\kappa = \gamma K$. Entonces, en esta aproximación,

$$Z = \sum_{N_+=0}^N g(N_+) \exp\left\{N\left[\frac{\kappa}{2}\left(\frac{2N_+}{N} - 1\right)^2 + b\left(\frac{2N_+}{N} - 1\right)\right]\right\}, \quad (12)$$

donde ahora $g(N_+)$ es el número de maneras de elegir a los N_+ espines + dentro del total de los N espines de la red,

$$Z = \sum_{N_+=0}^N \frac{N!}{N_+!(N-N_+)!} \exp\left\{N\left[\frac{\kappa}{2}\left(\frac{2N_+}{N} - 1\right)^2 + b\left(\frac{2N_+}{N} - 1\right)\right]\right\}. \quad (13)$$

Definamos

$$\sigma(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \exp\left\{N\left[\frac{\kappa}{2}\left(\frac{2n}{N} - 1\right)^2 + b\left(\frac{2n}{N} - 1\right)\right]\right\}, \quad (14)$$

de manera que

$$Z = \sum_{N_+=0}^N \sigma(N_+). \quad (15)$$

Para evaluar el logaritmo de la función de partición, usaremos el método del término máximo. Es decir, en principio,

$$\log Z \simeq \text{máx} \log \sigma(N_+). \quad (16)$$

Esto puede fallar por dos razones: o bien no hay término máximo (cosa que no sucede), o bien no hay un sólo término máximo relevante, sino varios máximos locales de magnitud comparable. Esta proliferación de puntos estacionarios es la que explica las múltiples alternativas que aparecen en la versión primitiva del método de campo medio.

Si asumimos que todos los números relevantes son mucho mayores que uno, la aproximación de Stirling, que tomamos con carácter de igualdad, implica

$$\log \sigma(N_+) = N \left[-x \log x - (1-x) \log(1-x) + \frac{\kappa}{2} (2x-1)^2 + b(2x-1) \right], \quad (17)$$

donde $x = N_+/N$. Introduciendo la variable

$$s = \frac{N_+ - N_-}{N} = 2x - 1, \quad (18)$$

que mide la magnetización por espín,

$$\log \sigma(s) = N \left[-\left(\frac{1+s}{2}\right) \log\left(\frac{1+s}{2}\right) - \left(\frac{1-s}{2}\right) \log\left(\frac{1-s}{2}\right) + \frac{1}{2}\kappa s^2 + bs \right]. \quad (19)$$

En retrospectiva, esta expresión implica que la energía de interacción en este modelo es

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{2} N \kappa s^2 = \frac{\gamma J}{2N} \sum_{i,j=1}^N s_i s_j. \quad (20)$$

Esto no es muy alentador si nuestra idea original era aproximar la red de Ising con interacciones a primeros vecinos. En la expresión anterior, cada espín interactúa con todos los otros espines, incluido con sí mismo. Es un modelo con interacciones de rango infinito. Sin embargo, esta circunstancia se ve atenuada por el hecho de que la constante de acoplamiento es proporcional a N^{-1} . Encontrarán este modelo en la literatura, más allá del contexto de la aproximación de Bragg–Williams, bajo el nombre de modelo de Ising de rango infinito o *infinite range Ising model*. No es una curiosidad académica.

Volvamos a la Ec. (19). La variable discreta s pertenece al intervalo $[-1, 1]$. Si $N \gg 1$, podemos asumir que s es una variable continua y buscar los puntos estacionarios de $\log \sigma(s)$ de la manera habitual. Escribamos

$$\log \sigma(s) = Nf(s), \quad (21)$$

con

$$f(s) = -\left(\frac{1+s}{2}\right) \log\left(\frac{1+s}{2}\right) - \left(\frac{1-s}{2}\right) \log\left(\frac{1-s}{2}\right) + \frac{1}{2}\kappa s^2 + bs. \quad (22)$$

Interesa trazar el paisaje de máximos y mínimos de la función $f(s)$. Tenemos que

$$f'(s) = -\frac{1}{2} \log\left(\frac{1+s}{2}\right) + \frac{1}{2} \log\left(\frac{1-s}{2}\right) + \kappa s + b. \quad (23)$$

Los puntos estacionarios de f satisfacen la siguiente ecuación:

$$\log\left(\frac{1-s}{1+s}\right) + 2(\kappa s + b) = 0. \quad (24)$$

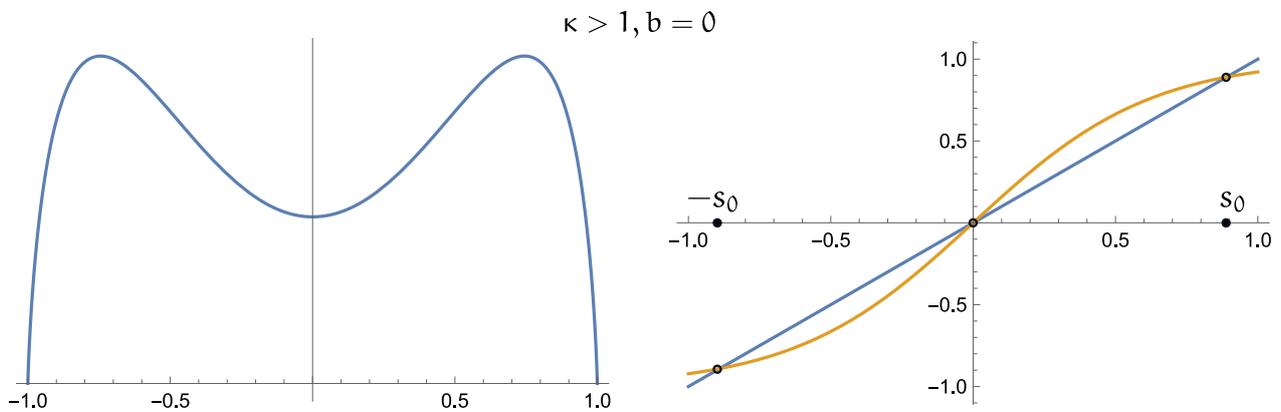
Esto implica

$$s = \tanh(\kappa s + b). \quad (25)$$

Esta es la misma ecuación que, bajo la forma de una ecuación de autoconsistencia, apareció en la versión elemental de campo medio. Pero ahora no tiene el significado de una ecuación de autoconsistencia, sino que es la ecuación que determina el o los términos máximos que deben ser tenidos en cuenta para calcular la función de partición. En realidad, determina los puntos estacionarios, luego habrá que estudiar cuáles son los máximos.

En lo que sigue, trataremos el caso $b \geq 0$. Todo lo que digamos será aplicable al caso $b \leq 0$, con las modificaciones evidentes.

Si $b = 0$ y $\kappa > 1$, un dibujo a mano alzada permite comprobar que la Ec. (25) tiene tres raíces, $-s_0$, 0 y s_0 .



Pero

$$f''(s) = -\frac{1}{1-s^2} + \kappa, \quad (26)$$

de manera que

$$f''(0) = \kappa - 1 > 0. \quad (27)$$

Esto significa que la función tiene un mínimo en $s = 0$. Los otros dos puntos estacionarios tienen que ser máximos, y ahí f toma el mismo valor $f(s_0)$. Si aumentamos b desde cero, cualitativamente, la situación no va a cambiar. Seguirá habiendo tres raíces, una negativa, cercana al origen y dos con signos opuestos y comparables en valor absoluto. Llamémoslas

$s_1(b) < s_2(b) < 0 < s_3(b)$. En $s_3(b)$, $f(s)$ toma el valor

$$f_3(b) = f[s_3(b), b]. \tag{28}$$

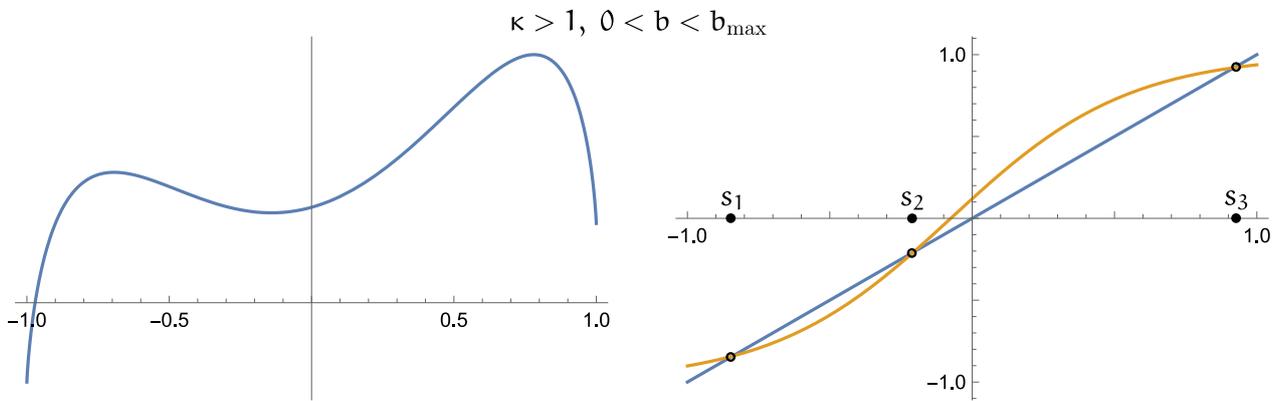
Queremos ver que pasa con $f_3(b)$ cuando aumentamos el campo desde cero. La derivada de esta función con respecto a b es

$$f'_3(b) = \frac{\partial f}{\partial s}[s_3(b), b] \frac{ds_3(b)}{db} + \frac{\partial f}{\partial b}[s_3(b), b] = s_3(b) > 0. \tag{29}$$

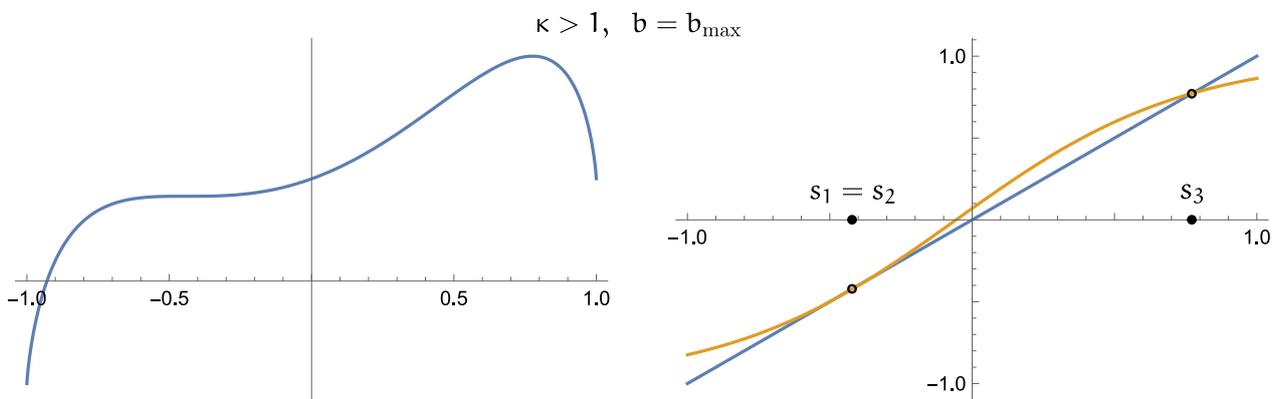
Del mismo modo, en la raíz s_1 ,

$$f'_1(b) = s_1(b) < 0. \tag{30}$$

Esto quiere decir que, al aumentar b , el máximo de la derecha se hace más alto y el máximo de la izquierda decrece.



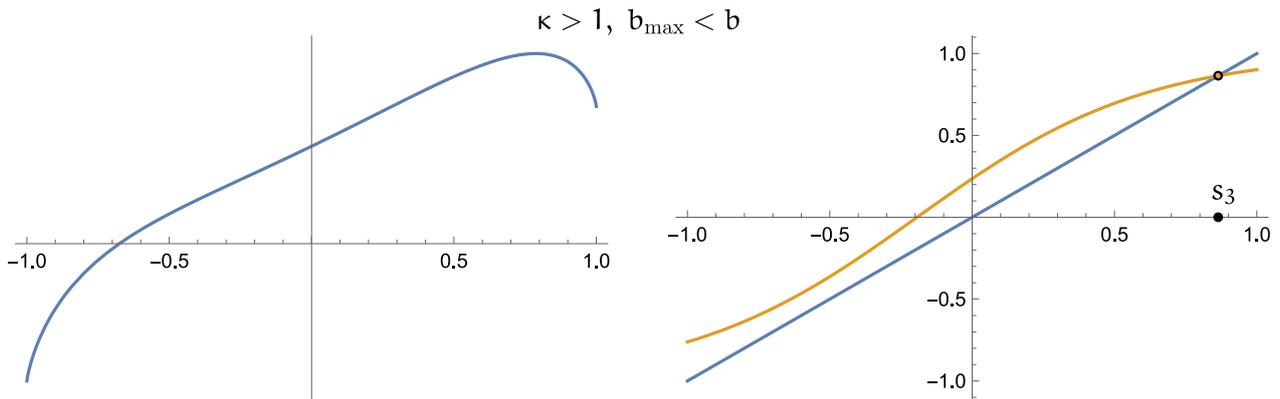
Si b aumenta lo suficiente, llegará un momento en el que la recta s será tangente al gráfico de la función $\tanh(\kappa s + b)$ en el punto $s_1(b)$. Cuando esto ocurra, las raíces s_1 y s_2 tomarán el mismo valor. Sobrepasado ese valor de b , ambas raíces desaparecen, y sólo queda el máximo en s_3 .



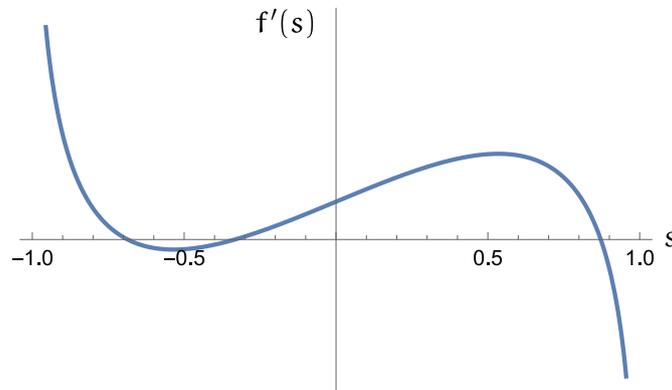
Pueden demostrar que el campo b límite es

$$b_{\max} = \sqrt{\kappa(\kappa - 1)} - \operatorname{arctanh} \sqrt{\frac{\kappa - 1}{\kappa}}. \tag{31}$$

Si $b > b_{\max}$, sólo hay un punto estacionario.

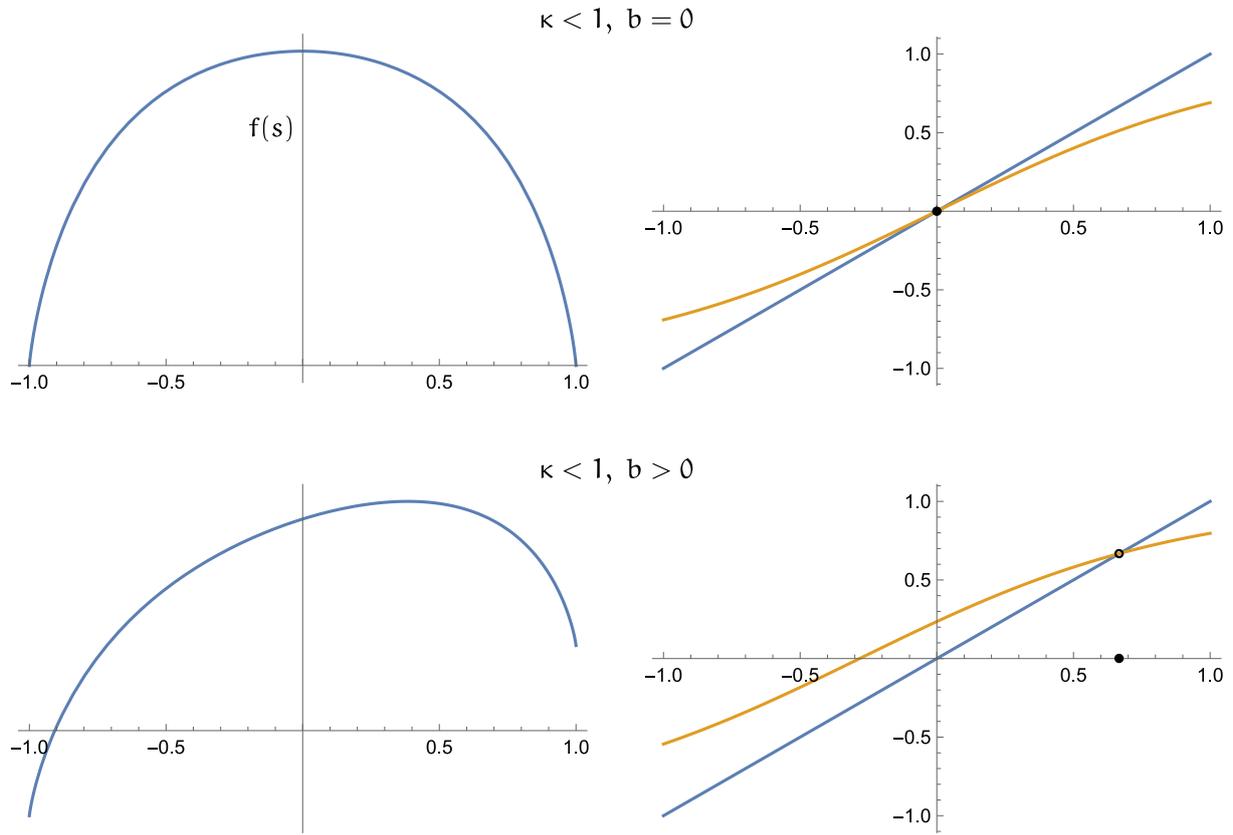


Resulta muy útil hacer estos gráficos en la computadora, pero no son una demostración formal de nada. Es posible convencerse de que los puntos estacionarios s_1 y s_3 siempre son máximos, sin importar el valor de b . Por otro lado, cuando $\kappa > 1$, s_2 no tendrá otra alternativa que ser un mínimo, pues el carácter de los puntos estacionarios debe alternarse. (En rigor, cuando $s_1 = s_2$, f tiene ahí un punto de inflexión). No es tan sencillo verificar estas afirmaciones evaluando la derivada segunda de f en esos puntos. Un argumento más simple es notar que $f'(-1) \rightarrow \infty$ y $f'(1) \rightarrow -\infty$, de forma que, sabiendo que los puntos estacionarios son tres, $f'(s)$ tiene que tener el aspecto que muestra la figura.



En sus pasos por cero, la derivada de f' , por otro nombre f'' , alterna entre valores positivos y negativos, de manera que los dos puntos estacionarios de los extremos son máximos. Del mismo modo, cuando sólo existe el punto estacionario s_3 , la única posibilidad es que sea un máximo. Más aún, cuando $\kappa < 1$ y la Ec. (25) tiene una sola raíz, el mismo argumento permite ver que ese punto estacionario es un máximo. Lo único relevante al argumento son los valores límites que toma f' en los extremos del intervalo.

Lo que ocurre cuando $\kappa < 1$ es mucho menos variado. Hay dos alternativas. O bien $b = 0$, y al única raíz de la Ec. (25) es $s = 0$, o bien $b > 0$ y hay con seguridad un único punto estacionario, que debe ser un máximo, como demostramos antes.



Hemos clasificado los puntos estacionarios de $f(s)$. Eso era necesario para encontrar el o los términos dominantes en el logaritmo de la función de partición. Cuando sólo hay un máximo, la cuestión es clara: el logaritmo de la función de partición se aproxima por el máximo de la función $f(s)$. En esos casos,

$$\frac{1}{N} \log Z = f[s^*(b), b], \quad (32)$$

donde s^* es el valor del único punto estacionario de f . En la expresión anterior indicamos las dos dependencias respecto de b , la que proviene implícitamente a través de la dependencia de s^* con b y la que aparece explícitamente en la definición de f , Ec. (22). El valor medio del espín es

$$\bar{s}(b) = \frac{1}{N} \frac{\partial \log Z}{\partial b} = \frac{\partial f}{\partial s}[s^*(b), b] \frac{ds^*(b)}{db} + s^*(b). \quad (33)$$

El primer término se anula por construcción. Entonces, tal como era previsible,

$$\bar{s}(b) = s^*(b). \quad (34)$$

La cuestión no es tan definida cuando f tiene dos máximos, y mucho menos cuando en esos dos máximos toma el mismo valor. Eso ocurre cuando $b = 0$ y $\kappa > 1$. No hay *un* término máximo en la suma que define la función de partición, sino dos. En general, cuando existen dos máximos $s_1 < 0 < s_3$, definamos

$$Z_1 = e^{Nf[s_1(b), b]}, \quad Z_3 = e^{Nf[s_3(b), b]}. \quad (35)$$

El logaritmo de la función de partición se aproxima por

$$\log Z = \log(Z_1 + Z_3), \quad (36)$$

y el valor medio del espín, como deberían verificar, es

$$\bar{s} = \frac{s_1 Z_1 + s_3 Z_3}{Z_1 + Z_3}. \quad (37)$$

En especial, cuando $b = 0$, $Z_1 = Z_3$ y $s_1 = -s_3$. Entonces,

$$\bar{s}(0) = 0. \quad (38)$$

Si b es próximo a cero, las alturas de los máximos son comparables y hay que calcular \bar{s} según la Ec. (37). La cuestión es averiguar qué tan grande tiene que ser el módulo de b para que sea posible descartar uno de los máximos en favor del otro, y evaluar el logaritmo de la función de partición teniendo en cuenta un solo término.

Sabemos que, cuando $b > 0$, $f[s_1(b), b] < f[s_3(b), b]$. Basta una diferencia del orden de N^{-1} entre estos dos valores para que Z_1 sea mucho menor que Z_3 . Supongamos que b es pequeño y comparemos los valores de $f[s_1(b), b]$ y $f[s_3(b), b]$. Definamos

$$f_i(b) = f[s_i(b), b]. \quad (39)$$

El objetivo es desarrollar estas expresiones hasta orden b ,

$$f_i(b) \simeq f_i(0) + f'_i(0)b = f_i(0) + \left\{ \frac{\partial f}{\partial s}[s_i(0), 0]s'_i(0) + s_i(0) \right\} b = f_i(0) + s_i(0)b. \quad (40)$$

Aquí hemos usado que, por definición, la derivada de f se anula en $s_i(0)$ cuando el campo es cero. Pero, además, $s_3(0) = -s_1(0) = s_0$, entonces,

$$\frac{Z_3(b)}{Z_1(b)} \simeq e^{2Ns_0 b}. \quad (41)$$

Es suficiente que el campo sea de orden $1/Ns_0$ para que el máximo de la derecha domine sobre el máximo de la izquierda. Si $b < 0$, ocurre una situación análoga. Luego, para $\kappa > 1$, tenemos tres regímenes:

$$\bar{s}(b) = \begin{cases} s_1(b), & \text{si } b \lesssim -\frac{1}{Ns_0}; \\ \frac{s_1(b)Z_1(b) + s_3(b)Z_3(b)}{Z_1(b) + Z_3(b)}, & \text{si } |b| \lesssim \frac{1}{Ns_0}; \\ s_3(b), & \text{si } \frac{1}{Ns_0} \lesssim b. \end{cases} \quad (42)$$

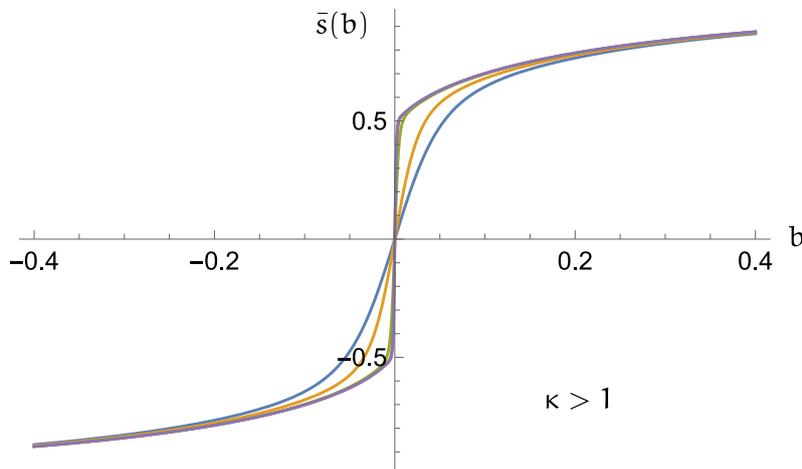
Cuando N tiende a infinito, el ancho de la región de transición tiende a cero. En ese caso, los límites por derecha y por izquierda para el valor medio del espín son

$$\begin{aligned} \lim_{b \rightarrow 0^+} \bar{s}(b) &= \lim_{b \rightarrow 0^+} s_3(b) = s_0, \\ \lim_{b \rightarrow 0^-} \bar{s}(b) &= \lim_{b \rightarrow 0^-} s_1(b) = -s_0. \end{aligned} \tag{43}$$

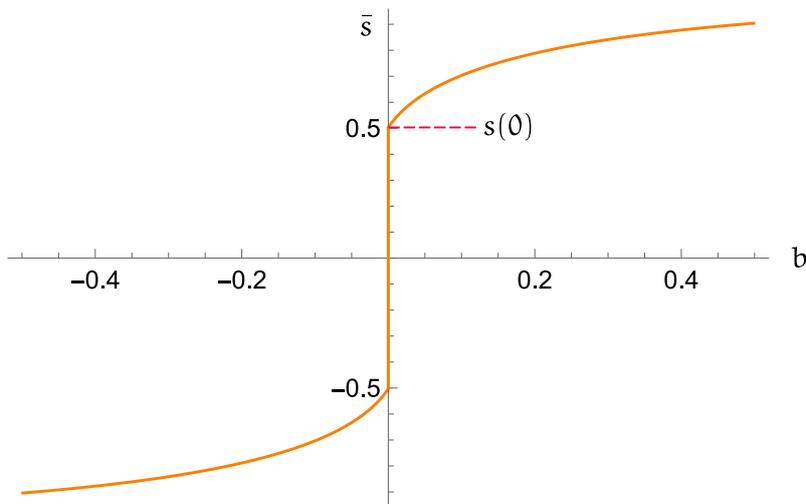
Hay dos límites involucrados: el límite termodinámico y los límites de campo cero. Es importante que quede claro el orden en el que se toman estos límites. Primero tomamos el límite termodinámico, con b finito, y luego hacemos tender b a cero:

$$s_0 = \lim_{b \rightarrow 0^+} \lim_{N \rightarrow \infty} s_3(b) = - \lim_{b \rightarrow 0^-} \lim_{N \rightarrow \infty} s_1(b). \tag{44}$$

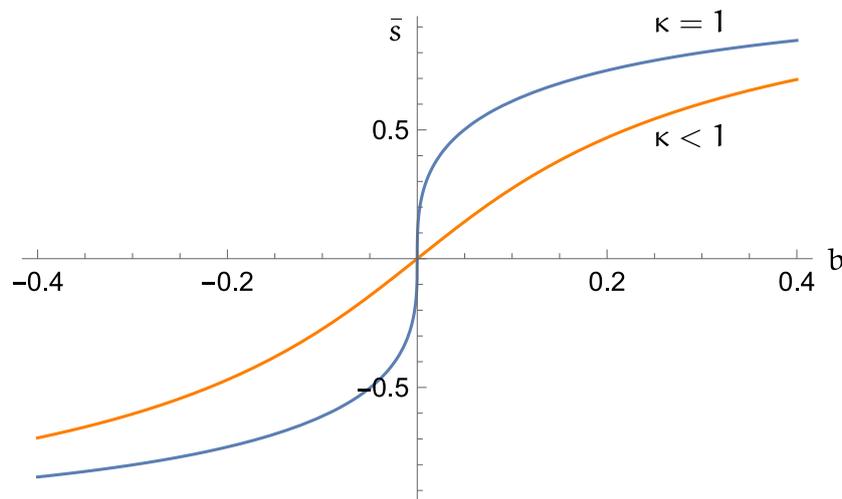
Como s_0 es mayor que cero, existe magnetización espontánea. La figura muestra $\bar{s}(b)$ calculado para valores crecientes del número de espines, entre $N = 10$ y $N = 1200$.



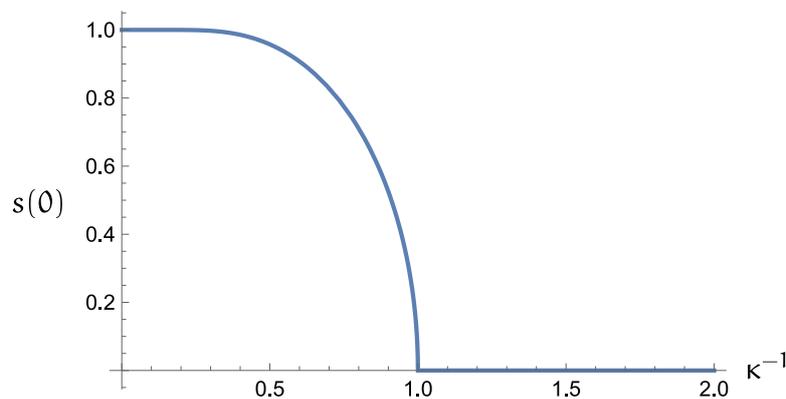
La siguiente figura muestra la situación en el límite termodinámico.



Hasta aquí hemos supuesto $\kappa > 1$. Si $\kappa \leq 1$, la función $f(s)$ tiene un sólo máximo. En ese caso el gráfico de $\bar{s}(b)$ no tiene ninguna singularidad, aunque cuando $\kappa = 1$, $\bar{s}'(0) \rightarrow \infty$.

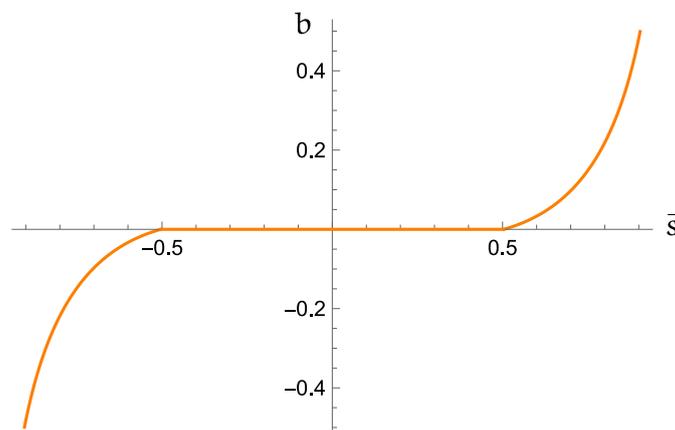


Cuanto menor sea κ , menor es el valor de la magnetización espontánea. Cuando $\kappa < 1$, la magnetización espontánea desaparece. La transición se produce en $\kappa = 1$. La siguiente figura muestra la magnetización espontánea por espín como función de κ^{-1} , que es proporcional a kT .



La energía libre de Gibbs y su relación con la energía libre de Landau

Cuando $\kappa > 1$, es decir, por debajo de la temperatura crítica, el gráfico de $s(b)$ tiene la molesta propiedad de no representar, estrictamente hablando, una función, porque tiene un tramo vertical. En cambio, si reflejamos la segunda figura de la página anterior, obtenemos el gráfico de la función $b(s)$, que es una función genuina.



Esta figura será la base para obtener la energía libre de Gibbs. Fijado el número de partículas, en términos de la energía libre de Gibbs, el primer principio se lee como

$$dG = -SdT + BdM. \tag{45}$$

Deben comparar esto con la forma que toma el primer principio para la energía libre de Helmholtz,

$$dF = -SdT - MdB. \tag{46}$$

Volviendo a la Ec. (45), puesto que $M = \mu Ns$ y $b = \beta\mu B$,

$$dG = -SdT + \mu BNds = -SdT + NkTbds. \tag{47}$$

Conviene introducir la función

$$g = \frac{\beta G}{N}, \tag{48}$$

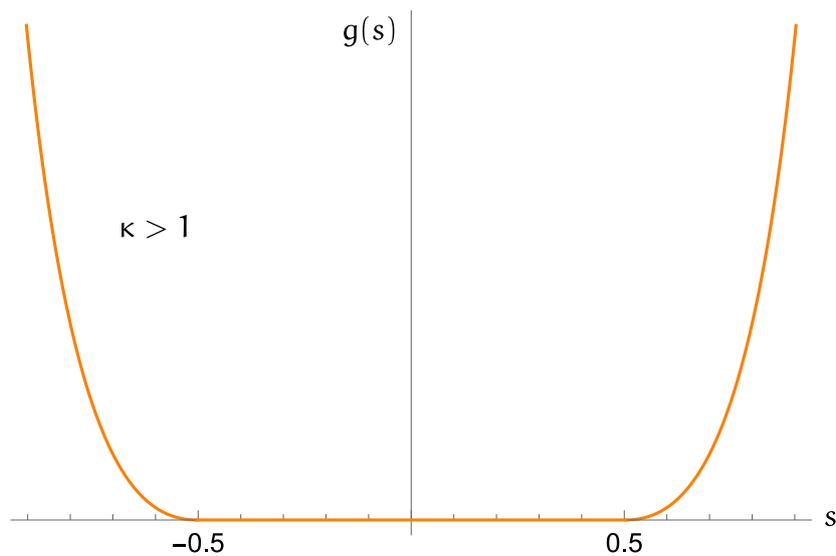
de modo que

$$dg = -\left(g + \frac{S}{Nk}\right) \frac{dT}{T} + bds. \tag{49}$$

Si mantenemos fija la temperatura, g satisface la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dg}{ds} = b. \tag{50}$$

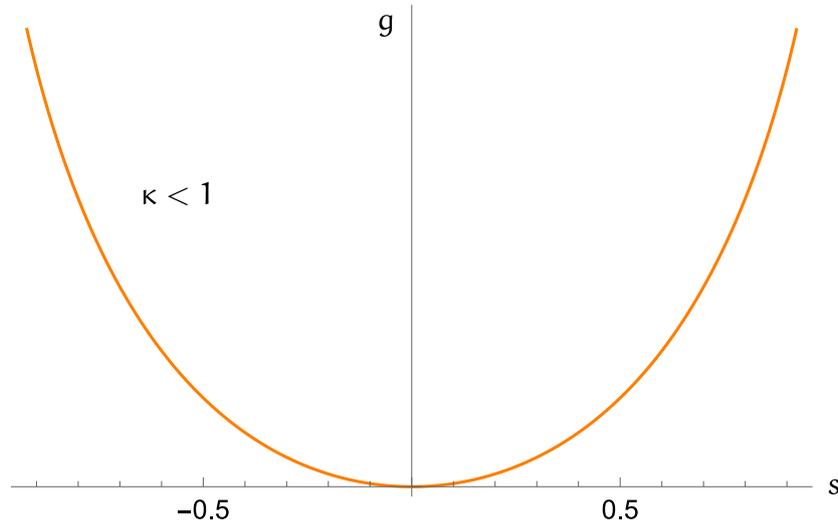
De manera cualitativa, podemos integrar gráficamente esta ecuación a partir del gráfico de la función $b(s)$ de la página anterior. El resultado se muestra en la figura.



Lo importante es reconocer que hay una región completamente horizontal. No hay ningún misterio detrás de eso. La derivada de $g(s)$ es igual al campo necesario para producir un

valor medio del espín igual a s . Si N es muy grande, es posible producir valores medios del espín entre $-s_0$ y s_0 con campos muy pequeños. En tal caso, el gráfico de la función g no sería perfectamente horizontal en la región central. Pero en el límite termodinámico $g'(s) = 0$ en todo ese intervalo.

Para $\kappa < 1$, el mismo procedimiento conduce al siguiente gráfico para $g(s)$ por encima de la temperatura crítica.



La región horizontal ha desaparecido. Si el campo es cero, es decir, si $g'(s) = 0$, el único valor posible de la magnetización por espín es $s = 0$.

El objetivo ahora es mostrar cómo aparece naturalmente la energía libre de Landau en este contexto. La integración gráfica de la función $b(s)$ es un argumento suficiente para ilustrar la forma cualitativa de la función $g(s)$. Si queremos evaluar $g(s)$ analíticamente, debemos buscar un método alternativo. Lo más cercano que tenemos es la energía libre de Helmholtz,

$$F = -kT \log Z. \quad (51)$$

La energía libre de Gibbs es la transformada de Legendre de F respecto de B ,

$$G = F + MB = F + \mu N s B. \quad (52)$$

Multiplicando por β/N ,

$$g = a + sb, \quad (53)$$

donde $a = \beta F/N$. Si estamos en el límite termodinámico, el cálculo de la energía libre de Helmholtz casi siempre está dominado por el máximo global del término general de la suma en la función de partición

$$a = -\frac{1}{N} \log Z = -f[s(b), b], \quad (54)$$

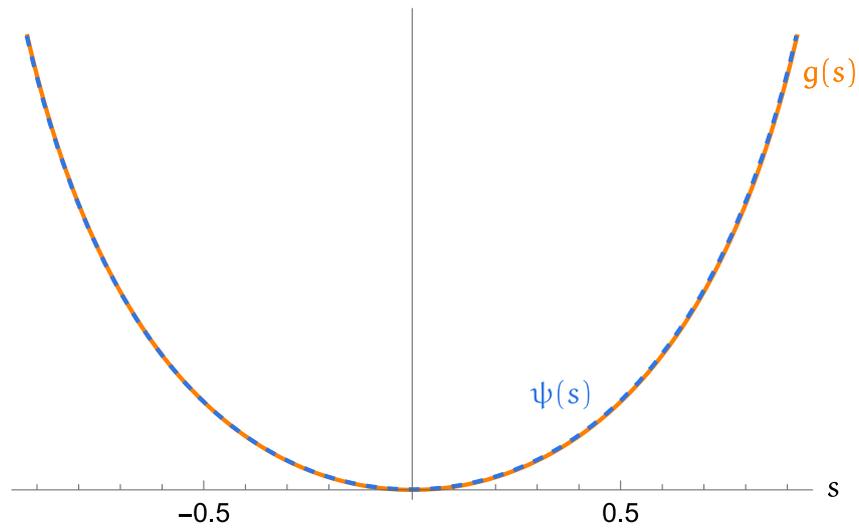
donde $s(b)$ es el máximo global respecto de s de la función $f(s, b)$ definida en la Ec. (22),

$$f(s, b) = - \left(\frac{1+s}{2} \right) \log \left(\frac{1+s}{2} \right) - \left(\frac{1-s}{2} \right) \log \left(\frac{1-s}{2} \right) + \frac{1}{2} \kappa s^2 + bs. \quad (55)$$

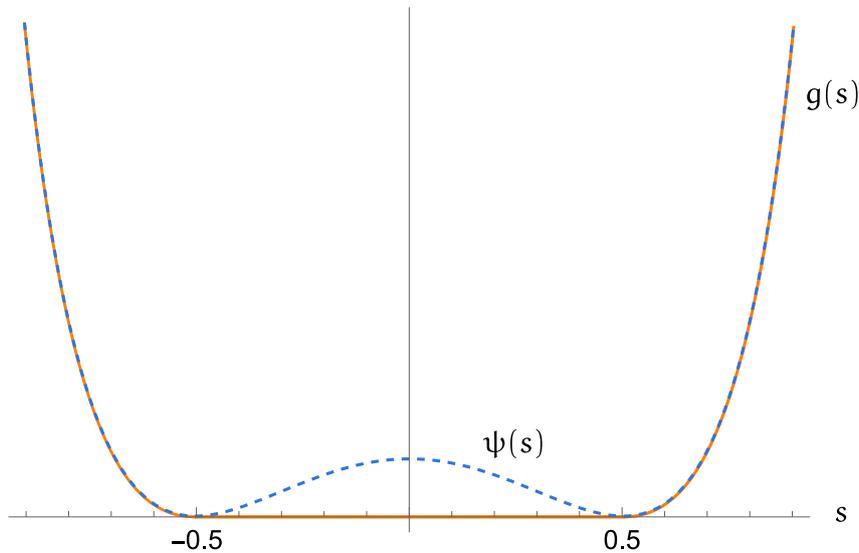
Esto quiere decir que, en principio,

$$g(s) \stackrel{!}{=} \psi(s) = \left(\frac{1+s}{2} \right) \log \left(\frac{1+s}{2} \right) + \left(\frac{1-s}{2} \right) \log \left(\frac{1-s}{2} \right) - \frac{1}{2} \kappa s^2. \quad (56)$$

Si graficamos las funciones $g(s)$ y $\psi(s)$ para $\kappa < 1$, obtenemos algo como lo que muestra la figura.



Tal como esperábamos, los dos gráficos coinciden. Pero si graficamos las funciones $g(s)$ y $\psi(s)$ para $\kappa > 1$, obtenemos algo inesperado:

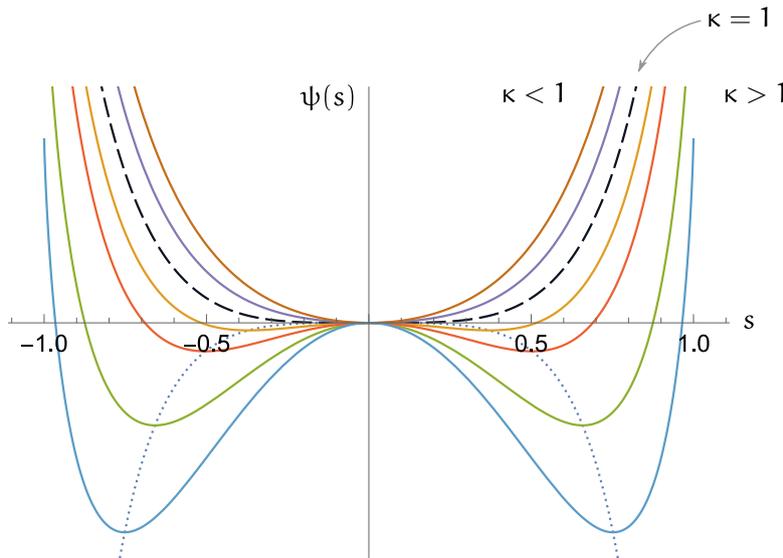


Las funciones coinciden salvo en la región en la que $g'(s) = 0$. Después de todo, esto no es tan inesperado, porque en esa región el campo b es cero, y cuando el campo b es cero hay dos términos máximos en la suma de la función de partición, y la energía libre de

Helmholtz debe calcularse teniendo en cuenta ese hecho. La pregunta es si necesitamos preocuparnos demasiado por eso o si, a los efectos prácticos, la función $\psi(s)$ es suficiente. Sabemos que $\psi(s)$ no es, en general, igual a $g(s)$, pero el modo de obtener $g(s)$ a partir de $\psi(s)$ es tan simple que el conocimiento de la función $\psi(s)$ debería bastar.

Veremos que la función $\psi(s)$, pese a sus aparentes defectos, tiene toda la información necesaria. Si $\kappa < 1$, $\psi(s) = g(s)$, así que ahí no hay discusión. Si $\kappa > 1$ y $b = 0$, las raíces no nulas de la ecuación $\psi'(s) = 0$ dan los dos valores posibles de la magnetización espontánea por espín, $\pm s_0$. Si $\kappa > 1$ y $b \neq 0$, el valor físico de s es la raíz de la ecuación $\psi'(s) = b$ tal que $s_0 < |s|$. A los fines prácticos, $\psi(s)$ contiene toda la información que necesitamos. Y, en cualquier caso, sabemos cómo corregirla para obtener $g(s)$ cuando $\psi(s) \neq g(s)$.

La siguiente figura muestra la función $\psi(s)$ para distintos valores de κ , por encima de la temperatura crítica, a la temperatura crítica y por debajo de la temperatura crítica. La línea punteada señala la ubicación de los mínimos, que se van abriendo desde el valor crítico a medida que κ aumenta, esto es, a medida que disminuye la temperatura. El origen del eje vertical está en $-\log 2$.



Analicemos con mayor detenimiento lo que ocurre cuando $|s| \ll 1$. Para eso, desarrollemos $\psi(s)$ alrededor de $s = 0$. Hasta orden cuártico,

$$\psi(s) = -\log 2 - \frac{1}{2}(\kappa - 1)s^2 + \frac{s^4}{12} + \dots \quad (57)$$

La cuestión es notar que este desarrollo tiene todas las propiedades de la definición usual de la energía libre de Landau para esta clase de sistemas cuando $b = 0$: es un desarrollo en potencias pares del parámetro de orden, tal que el coeficiente del término cuadrático es menor que cero por debajo de la temperatura crítica y mayor que cero por encima de la temperatura crítica, y tal que el coeficiente del término cuártico es mayor que cero:

$$\psi_L(s) = \psi_0(t) + r(t)s^2 + q(t)s^4 + \dots, \quad (58)$$

donde

$$t = \frac{T - T_c}{T}. \quad (59)$$

Noten que, en la aproximación de Bragg–Williams, la condición crítica es

$$\kappa_c = \left(\frac{\gamma J}{kT} \right)_c = 1. \quad (60)$$

De forma que, si uno fija J ,

$$\kappa = \frac{T_c}{T}, \quad (61)$$

y el coeficiente del término cuadrático en la Ec. (57) se escribe como

$$-\frac{1}{2}(\kappa - 1) = \frac{1}{2}t. \quad (62)$$

La inclusión de un campo magnético no nulo introduce una pequeña diferencia en la interpretación. Con lo que vimos hasta aquí, uno diría que la función $\psi(s)$ es la energía libre de Landau en todo el intervalo de valores de s . Habitualmente la energía libre de Landau se define incluyendo el término $-bs$ en su desarrollo,

$$\psi_L(s) = \psi_0(t) - bs + r(t)s^2 + q(t)s^4 + \dots, \quad (63)$$

y el algoritmo para encontrar el valor de equilibrio de s se reduce a encontrar el mínimo global de $\psi_L(s)$. Esta manera de definir la energía libre es un tanto incómoda, porque o bien la energía libre debería ser función de s , como la energía libre de Gibbs, o bien debería ser función de b , como la energía libre de Helmholtz. En la definición anterior, aparecen b y s en una misma expresión. Como la energía libre de Landau no pretende ser ni la energía libre de Gibbs ni la energía libre de Helmholtz, esto no es en realidad un problema. Lo que vale es el significado operacional de ψ_L .

Entonces, cuando hay un campo $b \neq 0$, la relación entre la energía libre de Landau y la función $\psi(s)$ es

$$\psi_L(s) = \psi(s) - bs. \quad (64)$$

Más aún, nuestra definición original en la Ec. (53) implica que

$$\psi(s) = -f(s) + bs, \quad (65)$$

donde $Nf(s)$ es el logaritmo del término general de la suma en la función de partición. De forma que, sin importar el valor del campo,

$$\psi_L(s) = -f(s). \quad (66)$$

Luego, tiene todo el sentido del mundo que el valor de equilibrio de s sea aquel que minimiza globalmente a la energía libre de Landau, porque ese es el valor que maximiza globalmente el término general de la suma en la función de partición. A la pregunta de qué pasa cuando $b = 0$ y los dos máximos tienen la misma altura es posible contestarla imaginando que el sistema es llevado hasta $b = 0$ desde $b > 0$ o desde $b < 0$. En el primer caso irá a parar a $s = s_0$ y en el segundo, a $s = -s_0$. Ya vimos que, estrictamente hablando, cuando $b = 0$, $s = 0$.